

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УРАЛЬСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И ОКИСЛЯЕМОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ» ДЛЯ СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ 650100 «ПРИКЛАДНАЯ ГЕОЛОГИЯ»

ЕКАТЕРИНБУРГ
2003

Уральская государственная горно-геологическая академия

ОДОБРЕНО
Методической комиссией
горно-механического факультета

"05" декабря 2002 г.

Председатель комиссии
доц. Комаров А.Я.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И ОКИСЛЯЕМОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ» ДЛЯ СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ 650100 «ПРИКЛАДНАЯ ГЕОЛОГИЯ»

Издание УГГГА Екатеринбург, 2003

Определение жесткости и окисляемости природной воды: Методические указания и контрольиые задания к лабораторным занятиям по дисциплине «Химия» для студентов иаправления 650100 «Прикладиая геология»/ Р.А. Апакашев; Уральская государствеиная горио-геологическая академия. - Екатериибург: Изд-во УГГГА, 2003. - 14 с.

Методические указаиия содержат краткое теоретическое введеиие и описаиие экспериметальиой части лабораториых работ по определеиию жесткости и окисляемости природиой воды, а также соответствующие контрольиые задаиия для самостоятельиого выполнеиия.

Методические указания рассмотреиы иа заседаиии кафедры химии 6 иоября 2002 года (протокол № 3) и рекомендованы для издания в УГГГА.

Рецензент: С.Н. Тагильцев, проф., д-р. техн. иаук.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

1.1. Жесткость воды

Ввиду широкой распространенности минералов кальция, магния, железа, соответствующие ионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} почти всегда содержатся в природной воде. Минералы данных металлов, как правило, малорастворимы. Однако обычно вода содержит диоксид углерода, поглощенный из атмосферного воздуха. Это служит причиной образования хорошо растворимых кислых солей – гидрокарбонатов, например, $Ca(HCO_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция или магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

Жесткость воды (Ж) — мера содержания в воде солей (обычно солей кальция и магния). Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

Карбонатная жесткость $Ж_к$ обусловливается содержанием гидрокарбонатов кальция и магния.

Некарбонатная жесткость $Ж_н$ обусловливается содержанием хлоридов, сульфатов и других (кроме гидрокарбонатов) солей кальция и магния.

Общая жесткость $Ж_{общ}$ определяется общим содержанием солей:

$$Ж_{общ} = Ж_к + Ж_н.$$

При длительном кипячении воды выделяется диоксид углерода и выпадает осадок, состоящий преимущественно из карбоната кальция, вследствие чего жесткость уменьшается:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O, \qquad (1.1)$$

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O, \qquad (1.2)$$

$$2Mg(HCO_3)_2 = (MgOH)_2CO_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + H_2O. \qquad (1.3)$$

Кипячением нельзя полностью устранить всю карбонатную жесткость (растворимость $CaCO_3$ составляет 0,01 г/л, а $(MgOH)_2CO_3$ – 0,04 г/л), поэтому употребляют термин **«устраиимая или временная жесткость»**, понимая под этим термином концентрацию гидрокарбонатов, удаляемых из воды при кипячении в течение 1 ч. Оставшаяся после кипячения воды жесткость называется постоянной жесткостью.

Количественно жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Так, один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+}. Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л характеризуется как **мягкая**, от 4 мэкв/л до 8 мэкв/л - **средней жесткости**, от 8 мэкв/л до 12 мэкв/л - **жесткая** и выше 12 мэкв/л - очень жесткая.

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальна во время паводка). Жесткость вод морей значительно выше, чем рек и озер. Так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 мэкв/л. Среднее значение жесткости воды мирового океана 130,5 мэкв/л (в том числе на Ca^{2+} приходится 22,5 мэкв/л, на Mg^{2+} - 108 мэкв/л).

1.2. Умягчение воды

Часто воду приходится подвергать дополнительной обработке, чтобы сиизить в ней коицеитрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, вызывающих жесткость воды. Эти иоиы реагируют с мылами, образуя иерастворнмые вещества. Хотя при их взанмодействии с сиитетическими моющими средствами ие образуется иерастворимых осадков, указаниые иоиы неблагоприятио влияют на эффективность действия сиитетических моющих средств. При нагревании воды, содержащей Ca^{2+} и гидрокарбонат-иоиы, из нее выделяется часть днокснда углерода. В результате этого происходнт образоваиие иерастворнмого карбоната кальция (см. реакцию 1.1) и в водоиагревательиых устройствах иакапливаются мииеральиые отложения (иакипь).

Твердый $CaCO_3$ покрывает поверхиость водонагревательных систем, что снижает их нагревательную способиость. Особенно много накнпн откладывается на стеиках бойлеров, где вода иагревается под давлением в трубках, обвивающих печь. Образование накипи снижает эффективность теплопередачи и может привести к плавлению трубок.

Вода ие всех источииков питьевой воды требует умягчения. Обычио это иеобходимо для воды из подземиых источников, где оиа достаточно долго соприкасается с известняком ($CaCO_3$) н другимн миieралами, содержащими ноиы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{2+}.

Для водоумягчения применяют методы осаждения и иоииого обмеиа. Путем осаждеиия катиоиы Ca^{2+} и Mg^{2+} переводят в малорастворимые соедииения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячеиием воды, либо химическнм путем - введением в воду соответствующих реагентов. При кипячеиии гидрокарбоиаты кальция и магння превращаются в $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, в результате чего устраияется только карбоиатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок (также в виде $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$) переводятся все соли кальция и магния.

Для устранения жесткости методом ионного обмена или катионирования воду пропускают через слой катионита, При этом катионы кальция и магния, находящиеся в воде, обмениваются на катионы натрия, содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы (Н-катионит), и анионит, содержащий гидроксид-ионы (ОН-анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется ее обессоливанием.

1.3. Определение жесткости воды

Определение жесткости воды имеет большое практическое значение.

Существуют различные способы определения жесткости. Рассмотрим два из них:

1) определение временной жесткости с помощью титрованного раствора соляной кислоты (метод нейтрализации); 2) определение общей жесткости методом комплексообразования.

1.3.1. Определение временной жесткости методом нейтрализации

При титровании образца воды соляной кислотой (в присутствии индикатора, например, метилового оранжевого) происходит разложение гидрокарбонатов, обусловливающих временную жесткость:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O. \qquad (1.4)$$

Методика определения. Отбирают в коническую колбу пипеткой или мерным цилиндром 100 мл исследуемой воды, добавляют 2 - 3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до появления оранжевой окраски.

Расчет результатов анализа. 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует $C_f(HCl) \cdot V(HCl) = 0{,}1 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ экв иона Ca^{2+} или иона Mg^{2+}. Тогда, если на титрование 100 мл воды израсходовано V(HCl) мл соляной кислоты, величина временной (устранимой) жесткости составит:

$$Ж = C_f(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000/V(H_2O) = C_f(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000/100 =$$
$$= C_f(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 10 \text{ мэкв/л}, \qquad (1.5)$$

где Ж - устранимая жесткость воды (мэкв/л);

$C_f(HCl)$ - эквивалентная концентрация (нормальность) раствора соляной кислоты;

V(HCl) - объем раствора кислоты (мл), израсходованный при титровании.

$V(H_2O)$ - объем воды (мл), взятый для анализа.

1.3.2. Определение общей жесткости методом комплексообразования

Понятие о комплексонах. Комплексоны – вещества, образующие исключительно устойчивые комплексные соединения. Комплексоны являются производными аминополикарбоновых кислот. Большое практическое значение из данных соединений приобрела этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

На практике обычно применяют двунатриевую соль этой кислоты,

которую называют **комплексоном III или трилоном Б**:

```
HOOCCH2              CH2COOH
       \            /
        N-CH2-CH2-N
       /            \
NaOOCCH2             CH2COONa
```

Индикаторы. В качестве индикаторов при комплексометрических титрованиях часто применяют органические вещества (**мурексид, эриохром черный Т**). Эти индикаторы в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами комплексные соединения, окрашенные в вишнево-красный цвет. При титровании трилоном Б раствора, содержащего определяемый катион и индикатор, ионы металла переходят от индикатора к трилону Б, так как образуется более прочное комплексное соединение. При этом выделяется свободный индикатор. В точке эквивалентности красная окраска раствора переходит в синюю, свойственную индикатору.

Для поддержания pH раствора на требуемом уровне обычно в титруемый раствор добавляют аммиачную буферную смесь (NH_4OH + NH_4Cl ; $pH \approx 10$).

Методика определения. Для анализа берут 20 мл воды и приливают 3 мл аммиачного буферного раствора. Затем добавляют индикатор (эриохром черный Т) до виннокрасного окрашивания раствора и титруют воду рабочим раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксируют в момент перехода окраски раствора из виннокрасной в синюю с зеленоватым оттенком.

Расчет результатов анализа. Общую жесткость воды вычисляют по формуле:

$$Ж_{общ} = C_f(тр) \cdot V(тр) \cdot 1000 / V(H_2O), \quad (1.6)$$

где $Ж_{общ}$ - общая жесткость воды (мэкв/л);

C_f(тр) – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора трилона Б;

V(тр) – объем рабочего раствора (мл), израсходованный при титровании;

V(H_2O) – объем воды (мл), взятый для анализа.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

2.1. Окисляемость воды

Окисляемость воды выражают в миллиграммах кислорода, необходимого для окисления различных восстановителей, содержащихся в воде. К числу таких восстановителей относятся нитриты, двухвалентное железо, сероводород и различные вещества органического происхождения, часто являющиеся загрязнителями воды.

Распространенный метод определения окисляемости воды основан на способности перманганата калия восстанавливаться в кислой среде до двухвалентного марганца за счет окисления веществ, находящихся в воде. $KMnO_4$, не израсходованный на окисление пробы воды, восстанавливают щавелевой кислотой $H_2C_2O_4$, избыток которой оттитровывают перманганатом.

2.2. Определение окисляемости воды

Методика определения. В колбу на 250 мл помещают V мл анализируемой воды, прибавляют (100 – V) мл дистиллированной воды, перемешивают, добавляют 10 мл раствора разбавленной серной кислоты

(1 : 3) и из бюретки приливают точно 10 мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$. Раствор нагревают и кипятят 10 мин, считая с момента закипания. Для равномерного кипения в колбу помещают несколько чистых капилляров. Если проба при нагревании обесцветилась, то опыт повторяют, беря меньший объем испытуемой воды. По истечении 10 мин в горячий раствор быстро добавляют из бюретки точно 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$.

Избыток перманганата, оставшийся после окисления веществ, содержащихся в пробе, реагирует со щавелевой кислотой по уравнению:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O. \quad (2.1)$$

В результате реакции раствор обесцвечивается.

Избыток щавелевой кислоты тотчас же титруют 0,01 н. $KMnO_4$ до появления слаборозового окрашивания, сохраняющегося в течение одной минуты.

Одновременно проводят контрольное определение «пустой пробы». Для этого отбирают (100 – V) мл дистиллированной воды в колбу для титрования, добавляют 10 мл 0,01 н. $KMnO_4$ и повторяют весь процесс определения, описанный выше для исследуемой воды.

Расчет величины **окисляемости** воды производят по формуле:

$$\mathbf{D = T \cdot (a_1 - a_2) \cdot 1000/V}, \qquad (2.2)$$

где D - величина окисляемости в миллиграммах кислорода на 1 литр воды;

T - титр 0,01 н. раствора $KMnO_4$, выраженный числом миллиграммов кислорода в 1 миллилитре (указывается преподавателем);

a_1 - расход 0,01 н. раствора $KMnO_4$ на титрование анализируемой

пробы, мл;

a_1 - расход 0,01 н. раствора $KMnO_4$ на титрование «пустой» пробы, мл;

V – объем пробы, взятой для титрования, мл.

3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Чему равна жесткость 1 % - ного раствора сульфата магния? (ρ = 1 г/см^3). Ответ: 166,2 мэкв/л.

2. При упаривании одного литра воды из подземного источника было получено 13,6 мг гипса ($CaSO_4$). Чему равна жесткость этой воды? Ответ: 0,2 мэкв/л.

3. Чему равна жесткость раствора, содержащего в 10 л 200 мг сульфата кальция и 100 мг сульфата магния? Ответ: 0,46 мэкв/л.

4. Сколько граммов $MgCl_2$ содержится в 5 л раствора, имеющего жесткость 7,14 мэкв/л. Какова эквивалентная концентрация (нормальность) этого раствора? Ответ: 1,7 г ; 0,00714 н.

5. Чему равна жесткость природной воды, содержащей Ca^{2+} - 41,65 мг/л; Mg^{2+} - 23,60 мг/л; Na^{+} - 2,2 мг/л ? Ответ: 4,02 мэкв/л.

6. Чему равна жесткость 0,1 н. раствора хлористого кальция? Ответ: 100 мэкв/л.

7. Жесткость раствора хлорида магния равна 20 мэкв/л. Сколько миллилитров этого раствора необходимо взять, чтобы приготовить 10 л раствора с жесткостью 35 мэкв/л ? Ответ: 17,5 мл.

8. Какова постоянная и карбонатная жесткость воды, если в ней содержится: Ca^{2+} - 0,112 г/л; Mg^{2+} - 0,0632 г/л; SO_4^{2-} - 0,236 г/л; Cl^- - 0,1653 г/л и ионы HCO_3^- ? Ответ: 9,57 мэкв/л; 1,23 мэкв/л.

9. Какова постоянная жесткость воды, если в ней содержится: Ca^{2+} - 0,1405 г/л; Mg^{2+} - 0,1155 г/л; SO_4^{2-} - 0,294 г/л; Cl^- - 0,1278 г/л и ионы

HCO_3^-? Ответ: 9,72 мэкв/л.

10. Какова общая и карбоиатная жесткость воды, если при аиализе одного литра данной воды устаиовлеио следующее содержание иоиов: Ca^{2+} - 0,1111 г; Mg^{2+} - 0,0605 г; SO_4^{2-} - 0,0985 г; Cl^- - 0,1418 г? Ответ: 10,52 мэкв/л; 4,48 мэкв/л.

4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев В.П. Аиалитическая химия. Гравиметрический и титриметрический методы аиализа. - М.: Высшая школа, 1989. - 320 с.

Глиика Н.Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1988. - 702 с.

Руководство к практикуму по химии воды / Методическое пособие. Свердловск: УПИ, 1990. – 64 с.

Сахарова В.М. Методические указания "Расчеты в аиалитической химии" для самостоятельиой работы студентов специальиости 09.03 "Обогащение полезиых ископаемых" - Свердловск: СГИ, 1991. - 37 с.

Сахарова В.М., Смириова Н.Б Титриметрический аиализ. Руководство по выполнеиию лабораториой работы по учебиой дисциплиие "Аналитическая химия" для студентов специальиости 08.03 "Геохимия, мииералогия и петрология". Екатериибург: УГИ, 1993.- 46 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Определение жесткости и окисляемости природной воды

Методические указания и контрольные задания к лабораторным работам по дисциплине «Химия» для студентов направления 650100 «Прикладная геология»

Корректура кафедры химии

Подписано в печать 18.02.03г.
Бумага писчая. Формат бумаги 60x84 1/16.
Печ. л. 0,88. Уч.-изд.л. 0,77. Тираж 50 экз. Заказ № 44

Лаборатория педагогики
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30.
Уральская государственная горно-геологическая академия
Лаборатория множительной техники

1780090+ 2159843 +67574011=136928112 руб.

- Затраты на вспомогательное обор-е принимаем от общей стоимости основного
технологического оборудования:
- 3% на неучтенное обор-е
- 10 % на транспорт и подъемное оборудование
- 2 % на насосы и вентиляторы

3 % на эл. оборудование

Все расчеты приведены в табл. 6.3.